



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Off nlegungsschrift**
⑩ **DE 100 16 801 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 16 801.9
㉔ Anmeldetag: 5. 4. 2000
㉕ Offenlegungstag: 11. 10. 2001

㉖ Int. Cl. 7:
C 07 F 9/09
C 07 F 9/38
C 07 F 9/547
C 07 F 9/58
C 07 F 9/6503
C 07 F 9/6512
H 01 M 6/16
H 01 M 10/40

DE 100 16 801 A 1

㉗ Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

㉘ Erfinder:
Heider, Udo, Dr., 64560 Riedstadt, DE; Schmidt,
Michael, Dr., 64331 Weiterstadt, DE; Kühner,
Andreas, Dr., 64289 Darmstadt, DE; Petigk, Dagmar,
65428 Rüsselsheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉙ Lithiumsalze, Verfahren zu deren Herstellung, nichtwässriger Elektrolyt sowie elektrochemische Zelle

㉚ Die Erfindung betrifft Lithiumsalze der allgemeinen Formel (I)
$$\text{Li}[\text{P}(\text{OR}^1)_a(\text{OR}^2)_b(\text{OR}^3)_c(\text{OR}^4)_d\text{F}_e]$$

worin $0 < a+b+c+d \leq 5$ und $a+b+c+d+e = 6$ gilt, und R^1 bis R^4 unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylreste sind, wobei mindestens zwei von R^1 bis R^4 durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sein können, ausgenommen Lithium-perfluorpinakolyl-tetra-fluorphosphonat(V).
Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung solcher Lithiumsalze durch Umsetzung einer Phosphor(V)-Verbindung der allgemeinen Formel (II)
$$\text{P}(\text{OR}^1)_a(\text{OR}^2)_b(\text{OR}^3)_c(\text{OR}^4)_d\text{F}_e$$

worin $0 < a+b+c+d \leq 5$ und $a+b+c+d+e = 5$ gilt, und R^1 bis R^4 die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, mit Lithiumfluorid in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels.

Die erfindungsgemäßen Lithiumsalze besitzen hohe Oxidationspotentiale und eignen sich für nichtwässrige Elektrolyte elektrochemischer Zellen, insbesondere Lithiumionen-Batterien mit hoher elektrochemischer Stabilität.

DE 100 16 801 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegenden Erfindung betrifft neue Lithiumsalze, ein Verfahren zu deren Herstellung, einen nichtwässrigen Elektrolyten, welcher solche Lithiumsalze enthält, eine elektrochemische Zelle mit einem solchen nichtwässrigen Elektrolyten, sowie die Verwendung der Lithiumsalze als Additiv für Lithiumionen-Batterien.

[0002] Üblicherweise werden in Lithiumionen-Batterien bzw. Lithium-Sekundärbatterien fluorhaltige Li-Salze als Leitsalze des Elektrolyten eingesetzt. Das als Li-Salz am häufigsten eingesetzte LiPF_6 ist jedoch darin nachteilig, dass es eine starke hydrolyseempfindliche und thermisch instabile Substanz ist. Im Kontakt mit feuchter Luft bzw. mit Restwasser, das beispielsweise aus den im Elektrolyten ebenfalls vorhandenen Lösungsmitteln stammt, wird Fluorwasserstoffsäure (HF) gebildet. Neben den toxischen Eigenschaften wirkt HF sehr negativ auf das Zyklenverhalten und somit die Leistungsfähigkeit des Batteriesystems, da Metalle, insbesondere Mangan, aus den verwendeten Elektroden herausgelöst werden können.

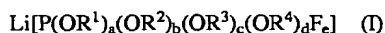
[0003] Zur Vermeidung dieser Nachteile wurden alternative Li-Verbindungen vorgeschlagen, beispielsweise Lithiumimide, insbesondere Lithium[bis(trifluormethylsulfonyl)imid] gemäß US-A-4 505 997 oder Lithiummethanide, insbesondere Lithium[tris(trifluormethylsulfonyl)methanid] gemäß US-A-5 273 840. Diese Salze besitzen eine hohe anodische Stabilität und bilden in organischen Carbonaten Lösungen mit hoher Leitfähigkeit. Jedoch wird Aluminium, das üblicherweise als kathodischer Stromableiter in Lithiumionen-Batterien eingesetzt wird, zumindest von Lithiumimid in nicht ausreichendem Maße passiviert. Lithiummethanid hingegen lässt sich nur mit sehr großem Aufwand herstellen und reinigen. Die Verwendung von unreinem Lithiummethanid bedingt jedoch eine Verschlechterung der elektrochemischen Eigenschaften hinsichtlich Oxidationsstabilität und Passivierung von Aluminium.

[0004] Als weitere Alternativen wurden gemäß EP 0 698 301 Lithiumspiroborate bzw. gemäß Elektrochemical and Solid-State Letters, 2(2) 60-62 (1999) Lithiumspirophosphate vorgeschlagen. Aufgrund der Verwendung von zweizähligen Liganden, wie z. B. Brenzcatechin, besitzen diese Salze hohe thermische Zersetzungspunkte von teilweise über 200°C. Mit Oxidationspotentialen von maximal 4,3 V gegen Li/Li^+ ist die elektrochemische Stabilität dieser Salze jedoch nicht ausreichend für den Einsatz in Lithiumionen-Batterien mit hochoxidierenden Elektrodenmaterialien, wie LiMn_2O_4 oder $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$).

[0005] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Lithiumsalze vorzusehen, die sich unter Vermeidung der im Stand der Technik bekannten Nachteile als Leitsalze für Elektrolyte zur Anwendung in elektrochemischen Zellen, insbesondere Lithiumionen-Batterien, eignen.

[0006] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Leitsalze gemäß Anspruch 1, ein Verfahren zu deren Herstellung gemäß Anspruch 6, einen nichtwässrigen Elektrolyten gemäß den Ansprüchen 10 und 11, eine elektrochemische Zelle gemäß Anspruch 12 sowie die Verwendung gemäß Anspruch 13 gelöst. Vorteilhafte bzw. bevorzugte Ausführungsformen des Anmeldungsgegenstandes sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0007] Gegenstand der Erfindung sind somit Lithiumsalze der allgemeinen Formel (I)



worin $0 < a + b + c + d \leq 5$ und $a + b + c + d + e = 6$ gilt, und R^1 bis R^4 unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl- oder Hete-

roarylreste sind, wobei mindestens zwei von R^1 bis R^4 durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sein können, ausgenommen Lithium-perfluorpinakolyltetrafluorophosphonat (V).

[0008] In Chem. Ber. (1978), 111 (9), 3105-11 werden Reaktionen eines N-silylierten Iminophosphins mit perfluorierten Ketonen beschrieben. Bei einer dieser Reaktionen wird als Nebenprodukt Lithium-perfluorpinakolyltetrafluorophosphonat (V) gebildet, ohne jedoch dessen Eigenschaften oder Verwendungsmöglichkeiten zu beschreiben.

[0009] Die Arylreste für R^1 bis R^4 in der obigen Formel (I) sind vorzugsweise aus der Phenyl-, Naphthyl-, Anthracenyl- und Phenanthrenylreste umfassenden Gruppe gewählt. Die Heteroarylreste für R^1 bis R^4 in der obigen Formel (I) sind vorzugsweise aus der Pyridyl-, Pyrazyl- und Pyrimidylreste umfassenden Gruppe gewählt.

[0010] Die genannten Alkyl-, Aryl- und Heteroarylreste für R^1 bis R^4 können mindestens einen Halogensubstituenten, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom aufweisen. Die Alkylreste enthalten beispielsweise 1 bis 10, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Die Alkylreste können gerad- oder verzweigt sein. Die Aryl- und Heteroarylreste enthalten beispielsweise bis zu 10, insbesondere bis zu 6 Kohlenstoffatome.

[0011] Die Aryl- und Heteroarylreste können ebenso durch mindestens einen Alkylsubstituenten mit beispielsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert sein.

[0012] Gemäß der Erfindung hat sich überraschenderweise gezeigt, dass die oben beschriebenen Lithiumsalze eine sehr hohe elektrochemische Stabilität aufweisen. Ferner lassen sich mit solchen Lithiumsalzen bei Verwendung als Leitsalze in Elektrolyten sehr hohe Oxidationspotentiale von über 5,5 V gegen Li/Li^+ erzielen. Insbesondere bei Verwendung von Liganden, die von fluorierten organischen Diolen, wie Perfluorpinakol, abgeleitet sind, werden Lithiumsalze mit sehr hoher thermischer Stabilität erhalten.

[0013] Gegenstand der Erfindung ist ebenso ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumsalzen der oben beschriebenen allgemeinen Formel (I) durch Umsetzung einer Phosphor(V)-Verbindung der allgemeinen Formel (II)



worin $0 < a + b + c + d \leq 5$ und $a + b + c + d + e = 5$ gilt, und R^1 bis R^4 die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, mit Lithiumfluorid in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels.

[0014] Die erfindungsgemäße Umsetzung wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 15-40°C, insbesondere bevorzugt 20-25°C, vorzugsweise während eines Zeitraums von 12-36 Stunden, insbesondere vorzugsweise etwa 24 Stunden, durchgeführt.

[0015] Die erfindungsgemäße Umsetzung erfolgt in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln, welche vorzugsweise aus der Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Methylthylcarbonat, Methylpropylcarbonat, γ -Butyrolacton, Methylacetat, Ethylacetat, Methylpropionat, Ethylpropionat, Methylbutyrat, Ethylbutyrat, Dimethylsulfoxid, Dioxolan, Sulfolan, Acetonitril, Acrylnitril und Mischungen hiervon umfassenden Gruppe gewählt werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung aprotischer Lösungsmittel, wie Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat. Insbesondere bevorzugt ist eine Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat in einem Volumenverhältnis von etwa 1 : 1.

[0016] Anders als bei der Synthese von LiPF_6 , bei der hochreines, in großen Mengen schlecht verfügbares PF_5 -Gas verwendet wird, werden zur Herstellung der erfindungs-

C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben, oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Hydroxylbenzoesulfonyl, Hydroxynaphthalincarboxyl, Hydroxylbenzoesulfonyl und Hydroxynaphthalinsulfonyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₅), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben, R³-R⁶ können jeweils einzeln oder paarweise, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden, folgende Bedeutung haben:

1. Alkyl (C₁ bis C₆), Alkylloxy (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br)

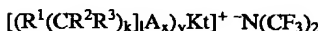
2. ein aromatischer Ring aus den Gruppen Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₅) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, die über folgendes Verfahren (DE 199 32 317) dargestellt werden

a) 3-, 4-, 5-, 6-substituiertes Phenol in einem geeigneten Lösungsmittel mit Chlorsulfonsäure versetzt wird,

b) das Zwischenprodukt aus a) mit Chlortrimethylsilan umgesetzt, filtriert und fraktioniert destilliert wird,

c) das Zwischenprodukt aus b) mit Lithiumtetramethanolat-borat(1-), in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt und daraus das Endprodukt isoliert wird, können im Elektrolyten enthalten sein.

[0029] Ebenso können die Elektrolyte Verbindungen der folgenden Formel (DE 199 41 566)



wobei

Kt = N, P, As, Sb, S, Se

A = N, P, P(O), O, S, S(O), SO₂, As, As(O), Sb, Sb(O)

R¹, R² und R³ gleich oder verschieden

H, Halogen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkyl C_nH_{2n+1}, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkenyl mit 1-18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkynyl mit 1-18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Cycloalkyl C_mH_{2m-1}, ein- oder mehrfach substituiertes und/oder unsubstituiertes Phenyl, substituiertes und/oder unsubstituiertes Heteroaryl,

A kann in verschiedenen Stellungen in R¹, R² und/oder R³ eingeschlossen sein,

Kt kann in cyclischen oder heterocyclischen Ring eingeschlossen sein, die an Kt gebundenen Gruppen können gleich oder verschieden sein mit

n = 1-18

m = 3-7

k = 0, 1-6

l = 1 oder 2 im Fall von x = 1 und 1 im Fall x = 0

x = 0, 1

y = 1-4

bedeuten, enthalten. Das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkali-

salz der allgemeinen Formel



5 mit D⁺ ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle in einem polaren organischen Lösungsmittel mit einem Salz der allgemeinen Formel



wobei

Kt, A, R¹, R², R³, k, l, x und y die oben angegebene Bedeutung haben und

E F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻ oder PF₆⁻

15 bedeutet, umgesetzt wird.

[0030] Aber auch Elektrolyte enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel (DE 199 53 638)



mit

X H, F, Cl, C_nF_{2n+1}, C_nF_{2n-1}, (SO₂)_kN(CR¹R²R³)₂

Y H, F, Cl

Z H, F, Cl

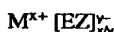
25 R¹, R², R³ H und/oder Alkyl, Fluoralkyl, Cycloalkyl

m 0-9 und falls X = H, m ≠ 0

n 1-9

k 0, falls m = 0 und k = 1, falls m = 1-9,

30 hergestellt durch die Umsetzung von teil- oder perfluorierten Alkylsulfonylfluoriden mit Dimethylamin in organischen Lösungsmitteln sowie Komplexsalze der allgemeinen Formel (DE 199 51 804)



worin bedeuten:

x, y 1, 2, 3, 4, 5, 6

M^{x+} ein Metallion

E eine Lewis-Säure, ausgewählt aus der Gruppe

40 BR¹R²R³, AlR¹R²R³, PR¹R²R³R⁴R⁵, AsR¹R²R³R⁴R⁵, VR¹R²R³R⁴R⁵,

R¹ bis R⁵ gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

45 eines Halogens (F, Cl, Br),

eines Alkyl- oder Alkoxyrestes (C₁ bis C₆) der teilweise oder vollständig durch F, Cl, Br substituiert sein kann,

eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C₁ bis C₆) oder F, Cl, Br substituiert sein kann

50 eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₆) oder F, Cl, Br substituiert sein kann, haben können und

Z OR⁶, NR⁶R⁷, CR⁶R⁷R⁸, OSO₂R⁶, N(SO₂R⁶)(SO₂R⁷),

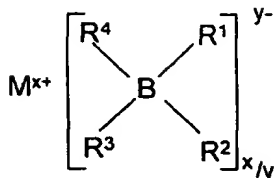
C(SO₂R⁶)(SO₂R⁷)(SO₂R⁸), OCOR⁶, wobei

60 R⁶ bis R⁸ gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

eines Wasserstoffs oder die Bedeutung wie R¹ bis R⁵ haben, hergestellt durch Umsetzung von einem entsprechenden

65 Bor- oder Phosphor-Lewis-Säure-Solvanz-Addukt mit einem Lithium- oder Tetraalkylammonium-Imid-, -Methanid oder -Triflat, können verwendet werden.

[0031] Auch Boratsalze (DE 199 59 722) der allgemeinen Formel



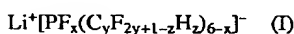
worin bedeuten:

M ein Metallion oder Tetraalkylammoniumion

x, y 1, 2, 3, 4, 5 oder 6

R¹ bis R⁴ gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbundener Alkoxy- oder Carboxyreste (C₁-C₈) können enthalten sein. Hergestellt werden diese Boratsalze durch Umsetzung von Lithiumtetraalkoholatborat oder einem 1 : 1 Gemisch aus Lithiumalkoholat mit einem Borsäureester in einem aprotischen Lösungsmittel mit einer geeigneten Hydroxyl- oder Carboxylverbindung im Verhältnis 2 : 1 oder 4 : 1.

[0032] Die Additive können auch in Elektrolyte eingesetzt werden, die Lithiumfluoralkylphosphate der allgemeinen Formel (I) enthalten,



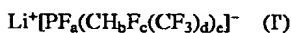
worin

$$1 \leq x \leq 5$$

$$3 \leq y \leq 8$$

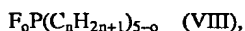
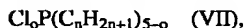
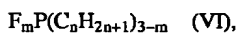
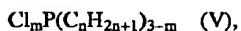
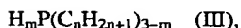
$$0 \leq z \leq 2y + 1$$

bedeuten und die Liganden (C_yF_{2y+1-z}H_z) gleich oder verschieden sein können, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



in der a eine ganze Zahl von 2 bis 5, b = 0 oder 1, c = 0 oder 1, d = 2 und

e eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, mit den Bedingungen, daß b und c nicht gleichzeitig jeweils = 0 bedeuten und die Summe aus a + e gleich 6 ist und die Liganden (CH_bF_c(CF₃)_d) gleich oder verschieden sein können, ausgenommen sind (DE 100 08 955). Das Verfahren zur Herstellung von Lithiumfluoralkylphosphaten der allgemeinen Formel (I) ist dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel



in denen jeweils

$$0 \leq m \leq 2, 3 \leq n \leq 8 \text{ und } 0 \leq o \leq 4 \text{ bedeutet,}$$

durch Elektrolyse in Fluorwasserstoff fluoriert wird, das so erhaltene Gemisch der Fluorierungsprodukte durch Extraktion, Phasentrennung und/oder Destillation aufgetrennt wird, und das so erhaltene fluorierte Alkylphosphoran in ei-

nem aprotischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß mit Lithiumfluorid umgesetzt wird, und das so erhaltene Salz der allgemeinen Formel (I) nach den üblichen Methoden gereinigt und isoliert wird.

- 5 [0033] Die Additive können in Elektrolyte für elektrochemische Zellen eingesetzt werden, die Anodenmaterial, bestehend aus beschichteten Metallkernen, ausgewählt aus der Gruppe Sb, Bi, Cd, In, Pb, Ga und Zinn oder deren Legierungen, enthalten. Das Verfahren zur Herstellung dieses
- 10 Anodenmaterials ist dadurch gekennzeichnet, daß

- a) eine Suspension oder ein Sol des Metall- oder Legierungskerns in Urotropin hergestellt wird,
- b) die Suspension mit Kohlenwasserstoffen mit C₅-C₁₂ emulgiert werden,
- c) die Emulsion auf die Metall- oder Legierungskerne aufgefällt werden und
- d) durch Temperung des Systems die Metallhydroxide bzw. -oxihydroxide in das entsprechende Oxid übergeführt werden.

- [0034] Die Additive können auch in Elektrolyte für elektrochemische Zellen eingesetzt werden, mit Kathoden aus gängigen Lithium-Interkalations und Insertionsverbindungen aber auch mit Kathodenmaterialien, die aus Lithium-Mischoxid-Partikel bestehen, die mit einem oder mehreren Metalloxiden (DE 199 22 522) beschichtet sind, indem die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, die Suspension mit einer Lösung einer hydrolysierbaren Metallverbindung und einer Hydrolyselösung versetzt und danach die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Sie können auch aus Lithium-Mischoxid-Partikel bestehen, die mit einem oder mehreren Polymeren (DE 199 46 066) beschichtet sind, erhalten durch ein Verfahren, bei dem die Partikel in einem Lösungsmittel suspendiert werden und anschließend die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Ebenso können die erfindungsgemäßen Additive in Systemen mit Kathoden eingesetzt werden, die aus Lithium-Mischoxid-Partikeln bestehen, die mit Alkalimetallverbindungen und Metalloxiden ein- oder mehrfach beschichtet sind. Das Verfahren zur Herstellung dieser Materialien ist dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, eine Alkalimetallsalzverbindung suspendiert in einem organischen Lösungsmittel zugegeben wird, Metalloxide gelöst in einem organischen Lösungsmittel zugegeben werden, die Suspension mit einer Hydrolyselösung versetzt wird und anschließend die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und calciniert werden.

[0035] Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Herstellung von Lithium-perfluorpinakolyl-tetrafluorophosphanat (V)

- [0036] In einem aus PTFE bestehenden Reaktionsgefäß wird ein Gemisch aus 0,47 g (18 mmol) LiF und 9 ml Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat (1 : 1) vorgelegt, danach werden 7,56 g (18 mmol) Perfluorpinakolyltrifluorophosphoran zugegeben. Das Gemisch wird unter Rühren 24 Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt. Die dabei erhaltene, das erwünschte Lithiumsalz als Leitsalz enthaltende Lösung kann direkt als Batterie-Elektrolyt verwendet werden.

Beispiel 2

Messung der elektrochemischen Stabilität

[0037] Unter Verwendung der Reaktionslösung aus Beispiel 1 als Elektrolyt werden in einer Messzelle mit Platinelektrode, Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode jeweils 5 Zyklovoltammogramme hintereinander aufgenommen. Hierzu wird ausgehend vom Ruhepotential das Potential zuerst mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s auf 6 V gegen Li/Li^+ erhöht, und im weiteren Verlauf zurück auf das Ruhepotential gefahren. [0038] Hierbei wird der in Fig. 1 gezeigte, charakteristische Verlauf erhalten. Selbst bei einem Potential von über 55 V gegen Li/Li^+ sind mit $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sehr geringe Stromdichten zu erkennen. Der Elektrolyt ist somit für einen Einsatz in Lithiumionen-Batterien mit Übergangsmetallkathode geeignet.

Beispiel 3

Herstellung von Lithium-bis(perfluorpinakolyl)-difluorophosphonat (V)

[0039] In einem aus PTFE bestehenden Reaktionsgefäß wird ein Gemisch aus 0,26 g (10 mmol) LiF und 5 ml Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat (1 : 1) vorgelegt, dann werden 7,14 g (10 mmol) Bis(perfluorpinakolyl)-fluorophosphoran zugegeben. Das Gemisch wird unter Rühren 24 Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt. Die so erhaltene, das erwünschte Lithiumsalz als Leitsalz enthaltende Lösung kann direkt als Batterie-Elektrolyt verwendet werden.

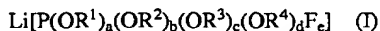
Beispiel 4

Messung der elektrochemischen Stabilität

[0040] Unter Verwendung der Reaktionslösung aus Beispiel 3 als Elektrolyt werden in einer Messzelle mit Platinelektrode, Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode jeweils 5 Zyklovoltammogramme hintereinander aufgenommen. Hierzu wird ausgehend vom Ruhepotential das Potential zuerst mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s auf 6 V gegen Li/Li^+ erhöht, und im weiteren Verlauf zurück auf das Ruhepotential gefahren. [0041] Hierbei wird der in Fig. 2 gezeigte, charakteristische Verlauf erhalten. Selbst bei einem Potential von über 5,8 V gegen Li/Li^+ sind mit $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sehr geringe Stromdichten zu erkennen. Der Elektrolyt ist somit für einen Einsatz in Lithiumionen-Batterien mit Übergangsmetallkathode geeignet.

Patentansprüche

1. Lithiumsalze der allgemeinen Formel (I)



worin $0 < a + b + c + d \leq 5$ und $a + b + c + d + e = 6$ gilt, und R^1 bis R^4 unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylreste sind, wobei mindestens zwei von R^1 bis R^4 durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sein können, ausgenommen Lithium-perfluorpinakolyl-tetrafluorophosphonat(V).

2. Lithiumsalze nach Anspruch 1, wobei die Arylreste aus der Phenyl-, Naphthyl-, Anthracenyl- und Phenanthrenylreste umfassenden Gruppe gewählt sind.

3. Lithiumsalze nach Anspruch 1 und/oder 2, wobei die Heteroarylreste aus der Pyridyl-, Pyrazyl- und Pyrimidylreste umfassenden Gruppe gewählt sind.

4. Lithiumsalze nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylreste mindestens einen Halogensubstituenten aufweisen.

5. Lithiumsalze nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Aryl- oder Heteroarylreste mindestens einen Alkylsubstituenten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen aufweisen.

6. Verfahren zur Herstellung von Lithiumsalzen der allgemeinen Formel (I) wie in Anspruch 1 definiert, durch Umsetzung einer Phosphor (V)-Verbindung der allgemeinen Formel (II)



worin $0 < a + b + c + d \leq 5$ und $a + b + c + d + e = 5$ gilt, und R^1 bis R^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen, mit Lithiumfluorid in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Umsetzung bei Temperaturen im Bereich von 15 bis 40°C vorzugsweise 20 bis 25°C während eines Zeitraums von 12 bis 36 Stunden, vorzugsweise etwa 24 Stunden, durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 und/oder 7, wobei das organische Lösungsmittel aus der Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Methylethylcarbonat, Methylpropylcarbonat, γ -Butyrolacton, Methylacetat, Ethylacetat, Methylpropionat, Ethylpropionat, Methylbutyrat, Ethylbutyrat, Dimethylsulfoxid, Dioxolan, Sulfolan, Acetonitril, Acrylnitril und Mischungen hiervon umfassenden Gruppe gewählt wird.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei als organisches Lösungsmittel eine Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat in einem Volumenverhältnis von etwa 1 : 1 verwendet wird.

10. Nichtwässriger Elektrolyt für eine elektrochemische Zelle, umfassend mindestens ein Lithiumsalz der allgemeinen Formel (I) wie in Anspruch 1 definiert einschließlich Lithium-perfluorpinakolyltetrafluorophosphonat sowie wahlweise mindestens ein organisches Lösungsmittel.

11. Nichtwässriger Elektrolyt für einen elektrochemischen Zelle, umfassend eine gemäß dem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 9 erhaltene Reaktionsmischung.

12. Elektrochemische Zelle, insbesondere als Baueinheit einer Lithiumionen-Batterie, umfassend eine Anode, eine Kathode und einen dazwischen angeordneten, nichtwässrigen Elektrolyten nach Anspruch 10 oder 11.

13. Verwendung eines Lithiumsalzes der allgemeinen Formel (I) wie in Anspruch 1 definiert oder eines nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 6 bis 9 erhaltenen Lithiumsalzes als Additiv für Lithiumionen-Batterien.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

